

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000072920 A**

(43) Date of publication of application: **07.03.00**

(51) Int. Cl. **C08L 21/00**  
**B60C 1/00**  
**C08K 5/17**  
**C08L 7/00**  
**C08L 9/00**

(21) Application number: **11217826**  
(22) Date of filing: **30.07.99**  
(30) Priority: **01.08.98 DE 98 19834803**

(71) Applicant: **CONTINENTAL AG**  
(72) Inventor: **OBRECHT WERNER DR**  
**SCHOLL THOMAS**  
**WENDLING PETER**  
**WELL MICHAEL DR**  
**MONROY VICTOR DR**

**(54) RUBBER MIXTURE**

**(57) Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide rubber mixtures comprising at least one rubber component, at least one filler and conventional additives which exhibit improved hysteresis behavior in the vulcanized state and, as the result, can reduce rolling resistance and improve wetted surface slip behavior compared to the conventional rubber mixtures when these rubber mixtures are used, e.g. in tires.

**SOLUTION:** Rubber mixtures comprise (a), as the filler, a gel which is substantially composed of a

rubber and has a particle size of  $3 \times 10^{-9}$ – $1 \times 10^{-6}$  m and a swelling index in toluene of 1–15 and has an electrophilic site in its surface and, in addition, (b) a substance which acts as a connecting agent among the gel particles and is represented by the structure: A-R-A (wherein A is a nucleophilic group, particularly preferably -NH<sub>2</sub>, -SH, -SiOH, -OH or -NHR<sub>1</sub>, provided that R<sub>1</sub> is  $3 \equiv \text{C}$  alkyl or phenyl; R is a saturated or unsaturated hydrocarbon residue having a molecular weight of up to 106 g/mol or a siloxane residue having a molecular weight of up to 106 g/mol).

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-72920

(P2000-72920A)

(43) 公開日 平成12年3月7日 (2000.3.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	
B 6 0 C 1/00		B 6 0 C 1/00	A
C 0 8 K 5/17		C 0 8 K 5/17	
C 0 8 L 7/00		C 0 8 L 7/00	
	9/00	9/00	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-217826  
(22) 出願日 平成11年7月30日 (1999.7.30)  
(31) 優先権主張番号 1 9 8 3 4 8 0 3 : 7  
(32) 優先日 平成10年8月1日 (1998.8.1)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 390040431  
コンティネンタル・アクチエンゲゼルシャ  
フト  
CONTINENTAL AKTIENG  
ESELLSCHAFT  
ドイツ連邦共和国、30165 ハノーバー、  
ヴァーレンヴ アルター・ストラーセ、9  
(72) 発明者 ヴエルナー・オブレヒト  
ドイツ連邦共和国、47447 メールス、ホ  
ルダーベルガーストラーセ、108  
(74) 代理人 100069556  
弁理士 江崎 光史 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム混合物

(57) 【要約】

【課題】 少なくとも1種類のゴム成分、少なくとも1種類のフィラー並びに慣用の添加物を含有するゴム混合物において、加硫状態で改善されたヒステリシス挙動を示し、その結果例えばこのゴム混合物をタイヤに使用した場合に慣用のものに比較して転がり抵抗が低減されそして濡れ面滑り挙動が改善されるゴム混合物の提供。

【解決手段】 ゴム混合物が

a) フィラーとして、実質的にゴムよりなり  $3 \times 10^{-9}$  ~  $1 \times 10^{-6}$  m の粒度および1~15のトルエン中膨潤指数を有しそして表面に求電子性中心を有するゲルを含有しそして更に

b) ゲル粒子の間で連結剤として作用する次の構造の物質を有する:

A-R-A

【式中、Aは求核性基、特に好ましくは-NH<sub>2</sub>、-SH、-Si-OH、-OH、-NHR<sup>1</sup>であり、ただしR<sup>1</sup>は炭素原子数3までのアルキル基またはフェニル基であり、Rは  $10^6$  g/mol までの分子量を有する飽和または不飽和の炭化水素残基または  $10^6$  g/mol

までの分子量を有するシロキサン残基である。] ことによつて解決される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 種類のゴム成分、少なくとも 1 種類のフィラー並びに通例に使用される添加物を含有するゴム混合物において、このゴム混合物が

a) フィラーとして、実質的にゴムよりなり  $3 \times 10^{-9}$  ~  $1 \times 10^{-6}$  m の粒度および 1 ~ 15 のトルエン中膨潤指数を有しそして表面に求電子性中心を有するゲルを含有しそして更に

b) ゲル粒子の間で連結剤として作用する次の構造式：  
A-R-A

【式中、A は求核性基、特に好ましくは  $-NH_2$ 、 $-SH$ 、 $-Si-OH$ 、 $-OH$ 、 $-NHR'$  であり、ただし  $R'$  は炭素原子数 3 までのアルキル基またはフェニル基であり、

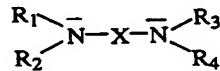
R は  $10^6$  g/mol までの分子量を有する飽和または不飽和の炭化水素残基または  $10^6$  g/mol までの分子量を有するシロキサン残基である。】で表される物質を含有することを特徴とする、上記ゴム混合物。

【請求項 2】 ゲルが 1 ~ 15 のトルエン中膨潤指数および  $3 \times 10^{-9}$  ~  $1 \times 10^{-6}$  m の粒度を有しそして p-クロロメチルスチレンで変性されたスチレン-ブタジエンゴムである請求項 1 に記載のゴム混合物。

【請求項 3】 全ゴム成分 100 重量部を基準として 10 ~ 110 phr のゲルをゴム混合物中に含有する請求項 1 または 2 に記載のゴム混合物。

【請求項 4】 物質 b) が次の構造式：

【化 1】



【式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  が水素原子、炭素原子数 4 までの直鎖状または枝分かれしたアルキル残基であり、

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は互いに同じでも異なってもよく、

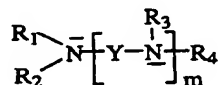
X は炭素原子数 1 ~ 2 までの直鎖状または枝分かれしたアルキレン残基である。】で表される請求項 1 に記載のゴム混合物。

【請求項 5】 物質 b) が 1, 8-ジアミノオクタンである請求項 4 に記載のゴム混合物。

【請求項 6】 物質 b) が 1, 4-ビスジメチルアミノブタンである請求項 4 に記載のゴム混合物。

【請求項 7】 物質 b) が次の構造式：

【化 2】



【式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  が水素原子、炭素原子数 4 までの直鎖状または枝分かれしたアルキル残基であり、

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は互いに同じでも異なってもよく、

Y は炭素原子数 4 までの直鎖状または枝分かれしたアルキレン残基であり、

m は 1 ~ 6 である。】で表される請求項 1 に記載のゴム混合物。

【請求項 8】 物質 b) がペンタエチレンヘキサミンである請求項 7 に記載のゴム混合物。

【請求項 9】 物質 b) が末端に OH 基を持つポリブタジエンである請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載のゴム混合物。

【請求項 10】 物質 b) がブタジエンとアクリルニトリルとより成る、末端に  $NH_2$  - 基を持つコポリマーである請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載のゴム混合物。

【請求項 11】 コポリマーが 3000 ~ 4500 g/mol の分子量および 5 ~ 30 重量% のアクリルニトリル含有量を有する請求項 10 に記載のゴム混合物。

【請求項 12】 物質 b) が  $NH_2$  - 基含有のポリジメチルシロキサンである請求項 1 ~ 11 のいずれか一つに記載のゴム混合物。

【請求項 13】 ゴム成分を天然ゴムおよび/または合成ポリイソプレンおよび/またはスチレン-ブタジエン-コポリマーおよび/またはポリブタジエンから選択する請求項 1 ~ 12 のいずれか一つに記載のゴム混合物。

【請求項 14】 請求項 1 ~ 13 のいずれか一つに記載のゴム混合物を自動車空気タイヤ、特にタイヤトレッドの製造に用いる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、少なくとも 1 種類のゴム成分、少なくとも 1 種類のフィラー並びに通例に使用される添加物を含有するゴム混合物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ゴム混合物は様々な用途のゴム製品の製造に使用される。用途分野次第で対応するゴム混合物に様々な要求がある。例えばゴム混合物はゴム成分の他に完成のゴム生成物の性質に重要な影響を及ぼす別の成分、例えばフィラー、老化防止剤および加硫剤も含有している。それ故に適当な性質のゴム製品を得るために適当な系、即ちポリマー/別の成分を用意しなければならない。特に、フィラーはゴム混合物において非常に重要である。このものはゴム混合物の価格を下げるのに寄与するだけでなく、ゴムに特別な作用効果を与えるために利用される。それ故に非常に様々なフィラーをゴム混合物中に混入する試みが尽くされて来た。フィラーとして例えばカーボンブラックおよび珪酸は公知である。フィラーとして例えばカーボンブラックを含有するゴム生成物が十分な機械的負荷耐久性を有しているが、この混合物をタイヤトレッドで使用する場合に、対応するタイヤが高い転がり抵抗および悪い濡れ面滑り挙動を示すとい

う欠点が生じることが判っている。この問題は、トレッド用混合物中に珪酸を混入し、ただしポリマーに結合させるためにフィラー活性化剤も必要とすることで解決する試みがあった。フィラーとして珪酸をそしてフィラー活性化剤として慣用されるオルガノシラン、例えばビスー３ー（トリエトキシシリルプロピル）・テトラスルフィドを含有するゴム生成物が今日の用途分野のためのゴム製品のヒステリシス挙動および強化に十分な影響を及ぼさないことが既に判っている。特に、自動車タイヤ、例えばタイヤトレッドの製造に、加硫した状態でタイヤに更に改善された濡れ面滑り挙動と供に更に小さい転がり抵抗を与えるゴム混合物が要求されている。同時に他の機械的性質、例えば耐久性にできるだけマイナスの影響を及ぼすべきでない。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、加硫された状態で改善されたヒステリシス挙動を示し、その結果例えばこのゴム混合物をタイヤに使用した場合に慣用のものに比較して転がり抵抗が低減されそして濡れ面滑り挙動が改善されるゴム混合物を提供することである。更にこのエラストマー混合物は適当なフィラー系の使用によってより良好に強化されるべきである。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】この課題は本発明に従って、ゴム混合物が

a) フィラーとして、実質的にゴムよりなり  $3 \times 10^{-9}$  ~  $1 \times 10^{-6}$  m の粒度および 1 ~ 15 のトルエン中膨潤指数を有しそして表面に求電子性中心を有するゲルを含有しそして更に

b) ゲル粒子の間で連結剤として作用する次の構造式：  
A-R-A

【式中、Aは求核性基、特に好ましくは  $-NH_2$ 、 $-SH$ 、 $-Si-OH$ 、 $-OH$ 、 $-NHR'$  であり、ただし  $R'$  は炭素原子数 3 までのアルキル基またはフェニル基であり、Rは  $10^6$  g/mol までの分子量を有する飽和または不飽和の炭化水素残基または  $10^6$  g/mol までの分子量を有するシロキサン残基である。】で表される物質を含有することによって解決される。

【0005】ゲルおよび連結剤の官能性を適当に選択することによって化学結合の形成下にゲル粒子系が生じ、加硫後に良好な機械的性質、例えば良好な応力値を有する種々の用途のゴム生成物が得られる。更に本発明によれば優れた減衰特性を示す加硫物を意のままに使用することができ、特に、転がり抵抗が低下しそして同時に濡れ面滑り挙動が改善されるのでタイヤトレッドに使用するのに適している。本発明のゴム混合物の使用によって例えば珪酸の使用を省くことができ、それによって、珪酸を充填された混合物の導電性が低いことによって生じ得る問題が回避される。

【0006】ゲルは実質的にゴム、即ち少なくとも 1 種

類のゴム成分、例えば NR、BR、SBR、NBR、および場合によっては他の添加物、例えば老化防止剤より成る。

【0007】本発明のゴム混合物で使用される、表面に求電子性中心が存在するゲルのポリマーマトリックスの製造は次の様に行なうことができる：

1. 少なくとも 2 種類のモノマーの共重合、例えばブタジエンと p-クロロメチルスチレンとの共重合

2. ポリマーの（例えばグラフト反応による）後からの官能化、例えばスチレン-ブタジエン-コポリマーに p-クロロメチルスチレンをグラフトさせることによる官能化

3. ポリマーの（例えばエステル基の分裂による）後からの変性、例えばブタジエンとメタクリル酸メチルエステルとの重合および次いで加水分解。

【0008】ゲルの製造はポリマーのラテックス層から行う。以下に詳細に説明する：例えば上述の方法 1 ~ 3 で製造できるゴムラテックスを適当に凝固させた後に架橋剤、例えば過酸化物（例えばジクミルペルオキシド）の添加下に例えばオートクレーブ中で架橋させる。ゲル（本発明においては、追加的な架橋剤を添加することによって少なくとも予備架橋されているラテックスをゲルと称する）の膨潤指数が約 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 10 に調整される程の量の架橋剤を添加する。しかしながらラテックスの表面を膨潤指数の調整（ゲルの製造）後に例えば上記の方法 2 および 3 に従って求電子性中心を有することも可能である。

【0009】更にラテックス相にまたはゲルに別の添加物、例えば老化防止剤を添加することも可能である。ゲルを取り出し、濾過し、洗浄しそして重量が一定になるまで乾燥する。得られるゲルは 3 ~ 1000 nm の粒度（超遠心分離法 DIN 53206 号に従って測定）を有している。しかしながら予備架橋したあるいは架橋したラテックス（ゲル）を未架橋のラテックスと一緒に沈殿させる（マスターバッチの製造）ことも可能であり、その結果ゲルの特別単離を省くことができる。ゲルの膨潤指数 ( $Q_1$ ) は溶剤含有ゲルの重量 (2000 回転/分の遠心分離後) と乾燥したゲルの重量とから算出される：

$Q_1 = \text{湿ったゲルの重量} / \text{乾燥したゲルの重量}$

膨潤指数を測定するために例えば 250 mg のゲルを 25 mL のトルエン中で 24 時間、震盪下に膨潤させる。このゲルを遠心分離 (2000 回転/分) し、秤量し (湿った状態の重量)、次いで重量が一定になるまで 70 °C で乾燥しそして再度秤量する (乾燥重量)。

【0010】ゲルの表面に基、例えばハロゲン（特に好ましくは塩素、臭素）、 $-NH_2$ 、 $-OH$  等が存在しており、これらがプラスの（求電子）中心を生じさせ、この中心に上記の連結剤の X が求核攻撃（求核置換）を行なうことができる。

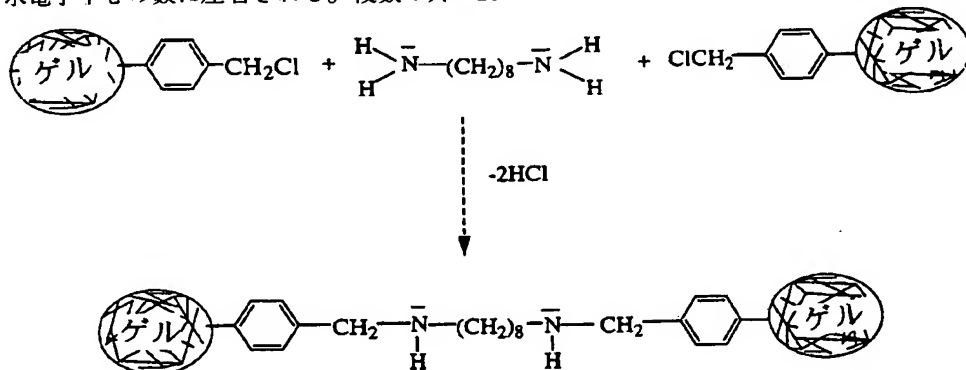
【0011】ゲルはp-クロロメチルスチレンで変性した、1~15のトルエン中膨潤指数および $3 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-6} \text{m}$ の粒度を有するスチレン-ブタジエン-ゴムであるのが有利である。

【0012】性質の改善は、ゴム混合物中に100部の全ゴム重量を基準として10~110phrのゲルを含む場合が特に顕著であることが判っている。

【0013】連結剤は求核性基として $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^1$ 、 $-\text{NR}^1_2$  ( $\text{R}^1$  は炭素原子数3までのアルキル基またはフェニル基である) または $-\text{Si}-\text{OH}$ 、 $-\text{OH}$  を有しているのが有利である。ゲルの活性中心に求核的攻撃をする他の基も考えられる。連結剤の両方のAが同じであるのが有利である。

【0014】連結剤のAとしては好ましくは10000まで、特に好ましくは5000g/molの分子量を有する炭化水素残基 (好ましくは脂肪族残基) またはシロキサン残基 (例えばポリジメチルシロキサン) を使用する。

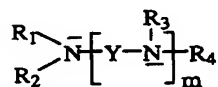
【0015】添加すべき連結剤の量は連結剤と化学的結合するゲル上の求電子中心の数に左右される。複数の異\*20



別の特に有利な連結剤としては次の構造の物質がある：

【0021】

【化5】



【式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  および $\text{R}_4$  が水素原子、炭素原子数4までの直鎖状または枝分かれしたアルキル残基であり、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  および $\text{R}_4$  は互いに同じでも異なってもよく、 $\text{Y}$  は炭素原子数4までの直鎖状または枝分かれしたアルキレン残基であり、 $m$  は1~6である。】この種類の特により利な代表例としてはペンタエチレンヘキサミンが挙げられる。

【0022】更に例えば

a) 末端にOH基を持つポリブタジエン (例えばPetroflez社、ブラジリアンの”Liquiflex”、分子量が約2000~3000の液状BR)、

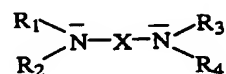
b) ブタジエンとアクリルニトリルとより成る、末端に $\text{NH}_2$ -基を持つコポリマー (分子量：3000~45

\*なる連結剤を混入してもよい。

【0016】ゴム混合物が次の構造式：

【0017】

【化3】



【式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  および $\text{R}_4$  が水素原子、炭素原子数4までの直鎖状または枝分かれしたアルキル残基であり、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  および $\text{R}_4$  は互いに同じでも異なってもよく、 $\text{X}$  は炭素原子数12までの直鎖状または枝分かれしたアルキレン残基である。

【0018】で表される場合に特に有利である。

【0019】かゝる物質の供給の関連で1, 8-ジアミノオクタンおよび1, 4-ビスジメチルアミノブタンが特に有利である。1, 8-ジアミノオクタンの例ではゲルと次の様に化学反応する：

【0020】

【化4】

00g/molおよび5~30重量%のアクリルニトリル含有量) を有するコポリマー [例えばBFGoodrich Company社、米国のATBN 1300X 42 “Hycar” (分子量：約3500~4000g/mol、ガラス転移温度：-59℃、アクリルニトリル含有量：18%) または

c)  $\text{NH}_2$ -基含有のポリジメチルシロキサン [Bayer AG社、レバカーゼン、ドイツ国のAC3309 (0.33mol ( $\text{NH}_2$  / g))] を連結剤として使用できる。

【0023】a) およびb) の所に記載した化合物は、それ自身の二重結合のために残りのエラストマーマトリックスと加硫する間に架橋し、改善された機械的性質を有する生成物をもたらすので特に有利である。

【0024】更に本発明のゴム混合物は通例に使用される添加物、例えば老化防止剤 (例えば、6PPD：N-フェニル-N'-(1, 3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミンまたはDTPD：N, N'-ジトルイル-p-フェニレンジアミン)、加工助剤 (例えばステ

アリン酸、ワックス、脂肪、分散剤) および可塑剤 (例えばフタル酸エステル) を含有している。

【0025】本発明のゴム混合物が含有していてもよい他の種類のフィラーとしては、特にに慣用される活性のフィラー、例えばカーボンブラックおよび珪酸が挙げられる。このカーボンブラックは次の特徴を有していてもよい: DBP-数 (ASTM-D2414) 90~200 cm<sup>3</sup> / 100 g および CTAB 数 (ASTM-D3765) 35~220 m<sup>2</sup> / g。珪酸は例えば 145~270 m<sup>2</sup> / g の BET-表面積 (ASTM D5604)、120~285 m<sup>2</sup> / g の CTAB-数 (ASTM D3765) および 0.7~1.7 mL / g の空隙容積 (DIN66133) を有していてもよい。従って珪酸としては例えば VN3 (Degussa AG 社、ドイツ国) を使用することができる。更に不活性のフィラー、例えばチョークもゴム混合物中に含まれていてもよい。更に僅かな量の未架橋ゲルあるいは相応する特徴を有していないゲルもゴム混合物に含まれていてもよい。これはゲルの製法に左右され得る。加硫物の性質がマイナスの影響を受けないために、その割合はできるだけ僅かであるべきである。

【0026】ゴム混合物を加硫するためには硫黄あるいは硫黄提供物質 (例えば DTDM-ジモルホルリジスルフィド) を使用することができる。しかしながら加硫を他の加硫剤 (例えば過酸化物、樹脂、放射線) の助けの下で進めることも可能である。更に加硫に影響を及ぼす物質、例えば相応する種類の加硫の促進剤または活性剤 (例えば硫黄加硫のためには例えば CBS: ベンゾチアジール-2-シクロヘキシルスルフェンアミド、TMTD: テトラメチルチウラムジスルフィド、TBBS: ベンゾチアジール-2-第三ブチルスルフェンアミド) をゴム混合物に添加する。

【0027】本発明のゴム混合物はゴム成分として少なくとも 1 種類のポリマー、特に好ましくは天然ゴムまたはシス-1,4-成分 > 90% を持つシス-ポリイソプレンまたはスチレン/ブタジエン-コポリマーまたはブタジエンまたはこれらの混合物から選択されるものを含有する。

【0028】ポリイソプレンはチグラ-ナツタ触媒 [例えば TiCl<sub>4</sub> / Al (アルキル)<sub>3</sub>] を含有する溶液中で立体特異的に重合することによってまたは微細なリチウムアルキレン (例えば n-ブチルリチウム) の使用下に得られる。特に有利なスチレン/ブタジエン-コポリマーは 18~60 重量%、特に好ましくは 20~50 重量% の重合スチレンを含有するものである。溶液-または乳化重合体も特に有利であり。

【0029】本発明のゴム混合物にとって更にポリブタジエンを使用すべきである。この場合、如何なる方法でこれが製造されるかは重要ではない。

【0030】更に本発明のゴム混合物は従来技術から公

知の 1 種類以上のゴム成分を含有していてもよい。例えば以下のものがある: ブチルゴム (IIR)、アクリルニトリル-ブタジエン-コポリマー (NBR)、水素化アクリルニトリル-ブタジエン-コポリマー (HNBR)、エチレン-プロピレン-コポリマー (EPM)、エチレン-プロピレン-ジエン-ターポリマー (EPDM)。

【0031】本発明のゴム混合物の製造は色々な方法で行なうことができる。例えば 1 種類以上のゴム成分および場合によっては他の通例に使用される添加物を含むマスターバッチ中のゲルを最初の混合段階で混合装置中に加えることも可能である。別のフィラーを第二の混合段階で連結剤および再び場合によっては他の通常に使用される添加物と一緒にベース混合物中に添加してもよい。しかしながらゲル、フィラーおよび連結剤の添加順序を入れ換えることも可能である。ベース混合物の製造後に、この混合物に場合によっては中間貯蔵後に加硫成分を添加し、最終混合物を製造する。未加工品の成形後にそれを加硫に付す。

【0032】既に述べた通り、本発明のゴム混合物は負荷の掛かるゴム製品の製造に使用できる。これらには例えば空気タイヤ、コンベアーベルト、ベルト等を挙げることができる。

【0033】本発明のゴム混合物を自動車タイヤの構成部材の製造に使用するのが特に有利である。例えばサイド部、補強層等を製造することができる。自動車タイヤの、特に自動車空気タイヤのトレッドを本発明のゴム混合物で製造するのが中でも有利である。この場合、トレッドは一つの部分または複数の部分 (カップ-およびベース構造) で構成されていてもよい。特に、道路と接触するトレッド部分 (カップ) にゴム混合物を使用する場合に、本発明のゴム混合物は転がり抵抗および濡れ面滑り挙動に追加的に有利な効果を示す。その他、自動車空気タイヤは構造および混合組成に関しては通例の構成を有している。

【0034】

【実施例】以下の実施例によって本発明を更に詳細に説明する:

#### 実施例 1-ゲル A

Lipolan 4046 は Polymer Latex GmbH 社、ドイツ国のカルボキシル化 SBR-ラテックスである。このものは 40 重量% のスチレンを含有しており、2 重量% のアクリル酸でカルボキシル化されておりそして 53 重量% の固形分含有量を有している。このラテックスのゲル含有量は 95.9 重量% であり、ゲル成分の膨潤指数 (トルエン中) は 7.7% (湿った状態の重量/乾燥重量) である。ラテックス粒子は d<sub>10</sub> = 110 nm、d<sub>50</sub> = 192 nm および d<sub>90</sub> = 212 nm の直径 (超遠心機) を有している。ラテックス粒子の密度は 0.9744 g/cm<sup>3</sup> である。SBR のガラス

転移温度は-33.5℃である。

【0035】ジクミルベルオキシド(DCP)で後架橋するためにラテックスを30重量%の固形分濃度に希釈しそしてオートクレーブに充填する。DCPを固体の状態で室温で添加する(固体生成物を基準として1phr)。ラテックスを60℃に加熱することによってDCPを溶解しそして攪拌下にラテックス中に良好に分散させる。酸素を除くために反応器内容物を攪拌下に60℃で減圧しそして窒素を圧入する。この減圧/窒素圧入-ガス処理サイクルを3度繰り返す。その後で反応器を150℃に加熱する。加熱した際のラテックスの焼き付を回避するために、マントル温度と内部温度との差が10℃を超えない様に注意する。加熱後に内部温度を少なくとも150℃に45分維持する。その後で得られたゲルを冷却しそしてMonodurtuchで濾過する。

【0036】DCPでの後架橋によってガラス転移温度は-26.5℃に上昇する。粒度は後架橋によって実質的に影響されない。

【0037】後で得るゴムマトリックス中へのゲルの良好な分布を保証するために、ゲルラテックスをNRと一緒にNR-マスターバッチに加工し、その後で50/50のNR/ゲル-重量比に調整する。

【0038】NR-マスターバッチ成分として61重量%の固形分含有量のTaytex(輸入元:Theodor Durrieu、ハンブルグ、ドイツ国)を使用する。

【0039】ゲルとNR-ラテックスとの混合前に、これをNR-ラテックスの重量を基準として5重量%の5%濃度Dresinate 731-溶液(Hercules社、ウィルミントン、米国の不均化アビエチン酸のナトリウム塩)の添加によって混合する。その後でNR-ラテックスをゲルと、激しい攪拌下に室温で10分混合する。

【0040】NR-ラテックス/ゲル-混合物を製造した後に老化防止剤分散物を添加する。このためにアミン系老化防止剤の10%濃度の水性分散物を使用する。1kgの固体生成物を安定化するために以下のものを使用する:Vulkanox(N-イソプロピル-N-フェニル-p-フェニレン-ジアミン/製造元:Bayer AG、ドイツ国)の50gの分散物、0.0913gのNaOHおよび0.45gのEmulgator T11(部分水素化獣脂酸/製造元:Procter & Gamble社、シンシナティー、米国)および0.193gのOulu GP331(未変性樹脂酸/製造元:Veitsiluto、Oulu、フィンランド)。

【0041】凝固させるために安定化NR-ラテックス/ゲル-混合物を、60℃に加熱された電解質溶液に攪拌混入し、その際に1kgの固体生成物(NR-ラテックス/ゲル-混合物)を凝固させるために10Lの水、

75gの食塩、13.6gの硫酸アルミニウム・18結晶水、1.5gのゼラチンより成る電解質溶液を最初に導入する。凝固する間、pH値を10%濃度硫酸で4に維持する。

【0042】生成物を濾過しそして約40Lの、Lewatit(Bayer AG、レバークーゼン)によるイオン交換水で後洗浄しそして減圧乾燥室で70℃で乾燥する。ゲルA/NR-マスターバッチが得られる。

【0043】実施例2-ゲルB:ゲルBはSBR-ラテックス Baystal 1357/4(Polymer Latex GmbH社、ドイツ国;前のBayer France、PortJrme)から出発して1.5phrのジクミルベルオキシドで後架橋しそして5phrのクロロメチルスチレンでグラフト反応させることによって製造される。このゲルは純粋な状態で、即ちマスターバッチ技術を使用せずに分離する。

【0044】Baystal 1357/4は22重量%のスチレン含有量および38重量%の固形分含有量を有する非カルボキシル化SBR-ラテックスである。このラテックスのゲル含有量は75重量%であり、ゲル化した成分の膨潤指数(トルエン中)は61(湿った状態の重量/乾燥重量)である。ラテックス粒子は $d_{10}=50\text{ nm}$ 、 $d_{50}=56\text{ nm}$ および $d_{90}=60\text{ nm}$ の直径を有している。ラテックス粒子の密度は $0.9281\text{ g/cm}^3$ である。SBRのガラス転移温度は-57℃である。

【0045】DCPで後架橋することによってゲルの粒度は実質的に影響されない。即ち、ゲル含有量は97.5重量%に増加しそして密度は $0.9717\text{ g/cm}^3$ に増加し、膨潤指数は5.4%に低下しそしてガラス転移温度は-26.5℃に上昇する。

【0046】後架橋に続いてゲルを5phrのクロロメチルスチレンをグラフトさせる。この目的でゲルをアルキルスルホナートのNa-塩(Mersolat K30、製造元:Bayer AG、ドイツ国)で後安定化し(ゲル固形分含有量を基準として0.75%)そして水で22%の固形分濃度に希釈する。室温でゲル固形分含有量を基準として5phrのクロロメチルスチレン(製造元:Dow Chemical社、Stade、ドイツ国)およびゲル固形分含有量を基準として0.2%の50%濃度p-メタンヒドロベルオキシド(Tri ganox NT50、製造元:Akzo Nobel社、アルンハイム、オランダ)並びに1-ヒドロキシメタンスルフィン酸-2水和物のNa塩13.4%濃度水溶液(ゲル固形分含有量を基準として0.09%)(Rongalit、製造元:BASFAG社、ドイツ国)を添加しそして攪拌下に70℃に加熱する。内部温度を、100%の重合転化率に相当する最終固形分含有量が達成されるまでの間(約1時間)70℃に維持する。反応の間、反応混合物のpH値を1Nの水酸化ナトリウ

ム水溶液の滴加によって10に維持する。

【0047】ゲルの単離前にこれをフェノール系老化防止剤の分散物と混合し、その際に100gのラテックス固形分含有量を基準として1.3gの分散物を使用する（ラテックス固形分含有量を基準として0.65重量%）。安定剤分散物は10.8重量部の、Lewatit（Bayer AG、レバークーゼン）によるイオン交換水および1.2重量部の乳化剤NP10（エトキシ化ノニルフェノール／製造元：Bayer AG社、ドイツ国）に対して、1重量部のVulkanox ZKF（2, 2-メチレンビス（4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール）／製造元：Bayer AG、ドイツ国）、4重量部のVulkanox KB（2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェノール／製造元：Bayer AG、ドイツ国）、7重量部のIrganox PS800（Ciba Geigy社、スイス国）を含有しておりそして95℃に加熱されたNP 10-水溶液中でこの老化防止剤混合物をUltraturrax一分散処理することによって製造する。

【0048】100gのゲルBを単離するために、老化防止剤と混合されたゲルを65℃に加熱された沈殿浴中に導入攪拌する。その際にこの沈殿浴は1245gの、Lewatit（Bayer AG、レバークーゼン）によるイオン交換水、46.8gの食塩、および10%濃度硫酸でpH4に調整されている25gの1%濃度沈殿助剤（Superfloc C567 Flocculant／製造元：Cytac Industri社、米国）より成る。凝固する間に別の10%濃度硫酸を添加することによってこの液をpH4.0±0.5に調整する。凝固した生成物を65℃で各30分2度洗浄する。その際にゴムを基準として5倍量の水を使用する。乾燥後にゲルBを得る。

【0049】グラフト後に元素分析で測定される塩素含有量は0.4重量%である。グラフトによってガラス転

移温度の状態に影響はない。

【0050】実施例3-ゲルC：ゲルCはSBR-ラテックス（製造元：Polymer Latex GmbH社、ドイツ国）から出発して1.5phrのジクミルペルオキシドで後架橋しそして10phrのクロロメチルスチレンでグラフト反応させることによって製造される。グラフトの前にゲルのコロイド安定性を1.5重量%のMersolat K30（製造元：Bayer AG社、ドイツ国）の添加によって改善する。重合の活性は0.4重量%のTriganox NT50（製造元：Akzo Nobel社、アルンハイム、オランダ）および0.18重量%のRongalit（製造元：BASF社、ドイツ国）を用いて行なう。ポリマーゲルはゲルBで記載した様に安定化しそして純粋な状態で、即ちマスターバッチ技術を使用せずにラテックスから分離する。

【0051】グラフト後にゲルCは1重量%の塩素を含有している。98重量%のゲル含有量、3.8の膨潤指数および-24℃のガラス転移温度を有している。

【0052】実施例4-ゲルD：ゲルDは39重量%のスチレンを含有し、 $d_{10}=108\text{ nm}$ ； $d_{50}=125\text{ nm}$ ； $d_{90}=135\text{ nm}$ ；95.5重量%のゲル含有量；13.5の膨潤指数；-34℃のガラス転移温度を有するSBR-ラテックス（製造元：Bayer AG、レバークーゼン、ドイツ国）から出発して、1.2phrのジクミルペルオキシドでの後架橋および3phrのクロロメチルスチレンでのグラフト反応によって製造する。予備架橋しそして変性したラテックスをゲルAに付いて記載した通り安定化しそして50%濃度のNR-マスターバッチとして加工することができる。

【0053】以下の表1の通り、ゴム混合物を慣用の方法で製造する。その際にゲルをフィラーとして使用する。

【0054】



表1:

	従来技術の 参考例 [phr]	参考例 [phr]	本発明の混合物 [phr]	
成分	1	2	3	4
天然ゴム	100	100	100	100
カーボンブラック N121	50	20	20	20
ゲルB	—	50	50	50
1,4-ジメチルアミノカタン	—	—	—	0.75
1,8-ジメチルアミノカタン	—	—	0.75	—
老化防止剤 6PPD	1.5	1.5	1.5	1.5
酸化亜鉛	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2
硫黄	1.65	1.65	1.65	1.65
促進剤 TBBS	1	1	1	1

単位 phr は全部で 100 重量部のゴム成分を基準とする。

【0055】 ゴム混合物を 150℃ で 30 分加硫する。  
【0056】

表 2:

	従来技術の 参考例 [p h r]	参考例 [p h r]	本発明の混合物 [p h r]	
性質	1	2	3	4
引裂強度 [MPa] DIN 53504	24.6	19.7	21.3	21.7
破断点伸び率 [%] DIN 53504	500	490	420	460
応力値 100% [MPa] DIN 53504	1.98	2.19	2.78	2.42
応力値 300% [MPa] DIN 53504	11.77	9.85	13.98	11.82
硬度 [ショア硬度 A] DIN 53505	60	63	66	65
反発弾性 [%] 23 °C DIN 53512	46	37	39	37
反発弾性 [%] 70 °C DIN 53512	57	62	62	61

表 2 から、ゲルを含まない慣用の混合物（参考例 1）は確かに良好な機械的耐久性を有しているが、タイヤトレッドで使用するためには濡れ面滑り挙動が悪く（23 °Cでの反発弾性が高い）そして転がり抵抗が高く（70 °Cでの反発弾性の値が小さい）、不十分な程度でしか適していない。

【0057】変性されたゲル、即ち表面が求電子性中心を有するゲルを混入すると（参考例 2）、確かに転がり抵抗および濡れ面滑り挙動が改善されるが、加硫物の機械的耐久性が低下する。

【0058】変性されたゲルを適当な連結剤と組合せて混合物に添加すると（本発明に従う 3 および 4）、加硫

物の引裂強度および応力値が高まる。応力値は加硫した生成物の剛性を実証するものである。これらのゴム混合物（本発明に従う 3 および 4）を自動車タイヤのトレッドの製造に使用した場合には、向上した剛性は例えばパターンブロックの側面部にとって重要であり、これは良好なトラクションをもたらす。反発弾性の値から、本発明の混合物 3 および 4 が参考例 1 と比較して良好な濡れ面滑り挙動（23 °Cでの反発弾性の値）を転がり抵抗の低減と同時に示すことが判る。また、最適な減衰特性と向上した応力値を示し、それによって乗り心地、トラクションおよびトレッドの寿命が改善された自動車空気タイヤを製造することができる。

40

フロントページの続き

(72)発明者 トーマス・ショル  
ドイツ連邦共和国、51469 ベルギッシ  
ユ・グラートバッハ、アルテ・ヴィッパ  
フルテル・ストラーセ、24アー

(72)発明者 ベーター・ヴェントリング  
ドイツ連邦共和国、51357 レーフエルク  
ーゼン、フランツ・マルクー ストラ  
ーセ、9

(72)発明者 ミヒヤエル・ヴェル  
ドイツ連邦共和国、38159 ヴエヒエルデ、  
アウエストラーセ、22

(72)発明者 ビクター・モンロイ  
アメリカ合衆国、ノースカロライナ州  
28270、ドクター・シャーロット、ラーン  
スロット、5717